第51卷 第10期
2015年10月 第1261-1272页

金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA

Vol.51 No.10
Oct. 2015 pp.1261-1272

Hf对第二代镍基单晶高温合金DD11高温低应力持久性能的影响*

赵云松[1,2)] 张 剑[2)] 骆宇时[2)] 唐定中[2)] 冯 强[1,3)]

1) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083
2) 北京航空材料研究院先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095
3) 高端金属材料特种熔炼工艺与制备北京市重点实验室, 北京 100083

摘 要 通过对4种不同Hf含量(0~0.80%, 质量分数, 下同)的第二代镍基单晶高温合金DD11铸态及热处理态组织定量表征与1100 ℃, 140 MPa持久性能测试, 研究了Hf对相转变温度、($\gamma+\gamma'$)共晶组织、碳化物、微孔、凝固偏析、合金元素成分分配比及持久性能的影响. 结果表明, 添加Hf显著降低合金的固/液相线, 降低微孔含量, 提高铸态共晶组织体积分数、*MC*型碳化物含量以及凝固偏析程度. 合金热处理后, 随着Hf含量提高, 固溶微孔含量显著降低、残余共晶和碳化物含量显著增加. 添加Hf通过提高Re, Mo和Cr的成分分配比, 增加γ/γ'错配度, 减小γ/γ'界面位错间距, 促进Re, Mo和Cr向γ相中偏聚, 提高固溶强化效果, 减小微孔含量等方式, 显著提高DD11合金持久性能. 但当Hf含量达到0.80%时, 热处理后的残余共晶、碳化物含量较高, 导致合金持久性能明显降低.

关键词 单晶高温合金, Hf, 成分分配比, 显微组织, 持久性能

中图法分类号 TG146.1, TG113.2 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)10-1261-12

EFFECTS OF Hf ON HIGH TEMPERATURE LOW STRESS RUPTURE PROPERTIES OF A SECOND GENERATION Ni-BASED SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY DD11

ZHAO Yunsong [1,2)], *ZHANG Jian* [2)], *LUO Yushi* [2)], *TANG Dingzhong* [2)], *FENG Qiang* [1,3)]

1) State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083
2) Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095
3) Beijing Key Laboratory of Special Melting and Reparation of High-end Metal Materials, Beijing 100083

Correspondent: FENG Qiang, professor, Tel: (010)82375850, E-mail: qfeng@skl.ustb.edu.cn

Supported by National High Technology Research and Development Program (Nos.2012AA03-A513 and 2012AA03A511), National Basic Research Program of China (No.2010-CB631201) and Science Foundation of Ministry of Education of China (No.625010337)

Manuscript received 2015-07-09, in revised form 2015-08-23

ABSTRACT The effect of Hf on the as-cast, heat-treated microstructures and stress rupture properties under 1100 ℃ and 140 MPa was investigated in four second generation Ni-based single crystal superalloys DD11 with

* 国家高技术研究发展计划项目2012AA03A513和2012AA03A511, 国家重点基础研究发展计划项目2010CB631201和教育部技术支撑重点项目625010337资助
收到初稿日期: 2015-07-09, 收到修改稿日期: 2015-08-23
作者简介: 赵云松, 男, 1987年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00363

various levels of Hf (0~0.80%, mass fraction) additions. The results indicate that increasing Hf addition resulted in decreasing the solidus and liquidus temperatures, while it enhanced the volume fraction of ($\gamma+\gamma'$) eutectic and MC carbide as well as solidification segregation. The number of micropores reduced significantly and the volume fraction of residual ($\gamma+\gamma'$) eutectic and MC carbide increased after heat treatment as Hf content increased. Compared to the Hf-free alloy, the stress rupture life was observed to increase in the alloys with 0.40%Hf, but dropped in the alloy containing 0.80%Hf. Hf addition increased the elemental partitioning ratio of Re, Mo, Cr, resulting in increasing γ/γ' misfit and decreasing the spacing of γ/γ' interfacial dislocation networks. The solution strengthing effect was also improved with the enhanced concentration of Re, Mo and Cr in γ phase in Hf-modified alloys. However, when the Hf content was 0.80% in DD11 alloy, the stress rupture properties was decreased obviously due to high volume fraction of residual ($\gamma+\gamma'$) eutectic and MC carbide in heat-treated microstructures.

KEY WORDS single crystal superalloy, Hf, elemental partitioning ratio, micrstructure, stress rupture property

镍基单晶高温合金是先进航空发动机高压涡轮叶片和地面燃气轮机叶片的关键材料[1]. 随着航空发动机的不断发展, 单晶合金难熔元素总量逐渐增多, 同时叶片形状极其复杂, 存在壁厚突变及较大的横向缘板结构. 在单晶叶片定向凝固过程中, 温度场、溶质场、温度梯度场不稳定, 凝固过程复杂, 不可避免地形成小角度晶界[1,2]. 晶界具有较高的自由能, 并且晶界成分及原子结合强度与晶内存在差别[3], 在较高的服役温度下, 具有小角度晶界的单晶高温合金持久蠕变性能相对较低. 工艺上避免小角度晶界的成本和难度极高, 最为有效的方法是引入C, B和Hf等微量晶界强化元素来强化这一薄弱环节[4~6].

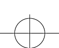
铸造高温合金中Hf的作用可以主要归结为3种: (1) 促进凝固偏析, Hf在凝固过程中偏析于晶界和枝晶间, 增加($\gamma+\gamma'$)共晶含量和W, Al和Ti的凝固偏析[7]; (2) 提高小角度晶界强度, 进入基体的Hf, 向晶界偏聚, 可以强化晶界, 使其比周围基体的强度高[8], 同时形成碳化物(MC和$M_{23}C_6$), 可以抑制晶界滑动, 从而阻止或延缓了晶界裂纹的萌生和扩展, 提高持久性能[9]; (3) 提高工艺性能, 含Hf合金在凝固后期枝晶间的富Hf熔体具有很好的流动性、浸润性和趋肤效应, 进而降低合金的热裂倾向、提高合金可铸性及焊接性能[10]. 然而, 镍基铸造高温合金中加入过多的Hf元素, 会降低合金的初熔温度, 减小热处理窗口, 给合金的完全固溶热处理带来困难[10].

尽管国内外已经认识到C, B和Hf可以对单晶高温合金的小角度晶界力学性能和单晶铸件合格率的提高起到明显作用[4~6], 但C, B和Hf的加入可能对单晶高温合金基体的持久蠕变性能产生一定的影响. 目前关于C, B和Hf共同加入以及C的单独加入对单晶高温合金的高温低应力蠕变性能的影响方面已经有一些报道[11~13]. Chen 等[11]研究发现, 在RR2072合金中同时加入C, B和Hf, 合金的固溶热处理温度降低, 合金中残余共晶含量提高, 降低合金蠕变过程中筏排的完整性, 进而显著降低合金在1050 ℃, 152 MPa条件下的蠕变寿命. Wang 等[12]研究发现, 在一种第二代单晶高温合金中加入0.013% (质量分数, 下同)的C, 合金在1100 ℃, 152 MPa条件下的持久寿命微弱提高, 但加入0.032%C后, 合金的持久寿命降低为无碳合金的一半. Liu 等[13]研究发现, 0.015%和0.05%的C加入到一种第一代单晶高温合金中, 通过提高合金中M_6C含量以及降低合金的微孔含量, 进而提高1038 ℃, 172 MPa条件下的蠕变寿命. 然而, 目前关于添加量最高的Hf在单晶高温合金基体力学性能方面的研究还比较少, 大多数的研究集中在Hf对涂层黏附性和小角度晶界强化的作用上[4~6], 对于Hf在单晶高温合金的组织和高温持久蠕变性能方面的作用鲜有报道. 但与铸造多晶高温合金中Hf的作用类似, Hf可能通过影响凝固过程中的元素偏析[14], 促进共晶形成, 形成低熔点相[15], 影响合金γ/γ'错配度[9]等方式, 对单晶高温合金蠕变性能产生显著的影响.

DD11合金是一种含3%Re的新型第二代镍基单晶高温合金. 本工作研究并探讨了Hf对DD11单晶合金组织以及高温、低应力持久性能的影响规律和作用机制. 以期为镍基单晶高温合金选择Hf的合适成分范围、优化固溶热处理制度、认识Hf对高温低应力持久性能的强化机理方面提供理论指导.

1 实验方法

为了研究Hf对镍基单晶高温合金组织和持久性能的影响, 实验选用北京航空材料研究院研制的DD11合金为基础合金, 其名义成分(质量分数, %)为: Al 6.0, Cr 4.0, Ta 7.0, W 7.0, Co 8.0, Mo 2.0, Re 3.0, C 0.01, Ni余量. 分别向其中添加0.15%, 0.40%和0.80% (质量分数)的Hf形成另外3种合金. 4种合



金分别命名为Hf-1, Hf-2, Hf-3及Hf-4.

在HRS定向凝固炉中, 用螺旋选晶法制备具有[001]取向的直径为15 mm, 长为150 mm的单晶试棒, 定向凝固时抽拉速度为3 mm/min. 采用背散射Laue法确定单晶取向, 选择生长方向与[001]方向偏离小于10°的试棒为实验材料. 在NETZSCH STA449C型差热分析仪(DSC)上, 以10 ℃/min速率从1000 ℃升温至1450 ℃, 测定4种合金的固相线和液相线, 固相线为吸热峰切线与基线的交点温度, 液相线为吸热峰的峰值温度. 根据消除共晶、减少枝晶偏析、避免初熔的原则, 优化了热处理制度. 其中, 合金Hf-1, Hf-2和Hf-3的完全热处理制度为1320 ℃固溶6 h (空冷)+1130 ℃一次时效4 h (空冷)+870 ℃二次时效32 h (空冷); 合金Hf-4的热处理制度为预处理 + 1310 ℃固溶8 h (空冷)+1130 ℃一次时效4 h (空冷)+870 ℃二次时效32 h (空冷). 4种合金的高温持久实验选在1100 ℃, 140 MPa条件下进行, 实验样品为标距直径5 mm, 标距长度25 mm, 总长度66 mm的标准试样, 其持久寿命由3根试样(第1批次试棒)测试的平均值确定. 本研究中采用相同工艺特别制备了第2批次试棒, 为了验证Hf对DD11合金持久寿命影响规律的可靠性, 在相同的条件下测试取自第2批次的单晶试棒标准试样(每种合金各3根)的持久寿命.

金相样品的侵蚀液为1%HF+33%HNO_3+33%CH_3COOH+33%H_2O (体积分数)溶液. 分别使用光学显微镜(OM)和SUPRA 55型场发射扫描电镜(FE-SEM)的二次电子模式(SE)及背散射模式(BSE)进行低倍和高倍组织形貌观察. 本工作采用点分析法[16]测量γ'相体积分数, 并采用Image-Pro软件测量γ'相尺寸. 相同的样品采用6~8张照片进行统计. 利用Tecnai G^2 F30型透射电镜(TEM)对持久断裂试样进行位错观察和分析. 为消除断口颈缩部位不均匀变形对位错组态的影响, 所取的横截面TEM试样距离断口处约10 mm, 采用机械研磨至厚度50 μm以下, 对试样进行双喷电解减薄, 电解液为: 90% C_2H_5OH+10%$HClO_4$, 实验参数为: −40 ℃, −30 mA. 在TEM下, 使用在晶带轴为***B***=[001]方向且操作矢量为***g***=<020>方向的双束条件下拍摄的照片(3~5张)来统计γ/γ'相界面位错网络间距. 在给定区域内, 沿着平行于***g***=<020>操作矢量的方向做直线, 并测定该直线所穿过的位错数量, 进而获得位错网间距大小[17,18].

采用JEOL JXA-8800R型电子探针(EPMA)对铸态合金的元素凝固偏析系数S_i及长时热暴露后γ/γ'成分分配比k_i进行测量.

元素凝固偏析系数S_i可表述为:

$$S_i = C^i_{\text{dendrite}}/C^i_{\text{interdendrite}} \tag{1}$$

式中, C^i_{dendrite} 和 $C^i_{\text{interdendrite}}$ 为元素i在枝晶干的浓度及枝晶间的浓度. S_i>1表示合金元素i偏析于枝晶干, 而S_i<1表示合金元素i偏析于枝晶间.

合金元素i在γ/γ'两相的成分分配比k_i可表述为:

$$k_i = C_{i\gamma}/C_{i\gamma'} \tag{2}$$

式中, $C_{i\gamma}$ 和 $C_{i\gamma'}$ 分别表示合金元素i在γ相和γ'相中的原子分数. 当k_i>1时, 元素i富集于γ相; 当k_i<1时, 元素i富集于γ'相. 为了尽量避免电子探针波谱仪(EPMA-WDS)测量时基体的影响, 实验合金压缩30%后经1100 ℃, 200 h热暴露以使部分γ相和γ'相粗化到3 μm以上. 各合金的γ和γ'相成分测量点至少5个以上, 分别取平均值作为合金元素i在γ和γ'相中的成分, 代入式(2)中计算得到k_i.

2 实验结果

2.1 铸态合金的显微组织和凝固偏析

图1为4种铸态合金的OM像. 由图可见, 4种合金组织均呈现典型的枝晶形貌; 一次枝晶间距分别为329, 340, 347及337 μm. 4种合金枝晶间的白亮衬度区域均为($\gamma+\gamma'$)共晶组织, 黑色衬度的圆点为铸态微孔. 随着Hf含量提高, 铸态共晶体积分数逐渐提高, 分别为5.5%, 8.5%, 9.6%和13.3%. 图2为Hf-3和Hf-4铸态合金的BSE-SEM像, 清晰地显示了铸态共晶、碳化物相及Ni_5Hf相的分布位置和形貌. 经SEM-EDS分析表明, 合金Hf-1中白色衬度相为富集Ta和Nb的*MC*型碳化物, 添加Hf的3种合金中白色衬度相变为富集Hf和Ta的*MC*型碳化物. 4种合金中碳化物主要分布在枝晶间共晶边缘, 呈现不规则的块状及长条状, 碳化物尺寸均在5~15 μm之间, 无显著差别. 经统计, 随着Hf含量的提高, 4种合金碳化物的含量逐渐提高, 体积分数分别为0.08%, 0.15%, 0.61%和1.20%. 经EPMA-WDS分析表明, 灰色衬度相中富集Ni和Hf, 原子分数比约为5∶1, 结合文献[10]的研究结果, 灰色衬度相应为Ni_5Hf相. 合金Hf-1, Hf-2和Hf-3中未发现Ni_5Hf相, 而合金Hf-4中则出现不规则的长条形Ni_5Hf相, 分布在共晶边缘, 与*MC*型碳化物共生, 平均尺寸为6.3 μm, 体积分数为0.4%, 如图2b所示. 4种合金中铸态微孔主要分布在枝晶间及共晶边缘(图1), 体积分数分别为0.22%, 0.10%, 0.08%和0.08%. 表1列出了4种铸态合金中一次枝晶间距、共晶、碳化物及微

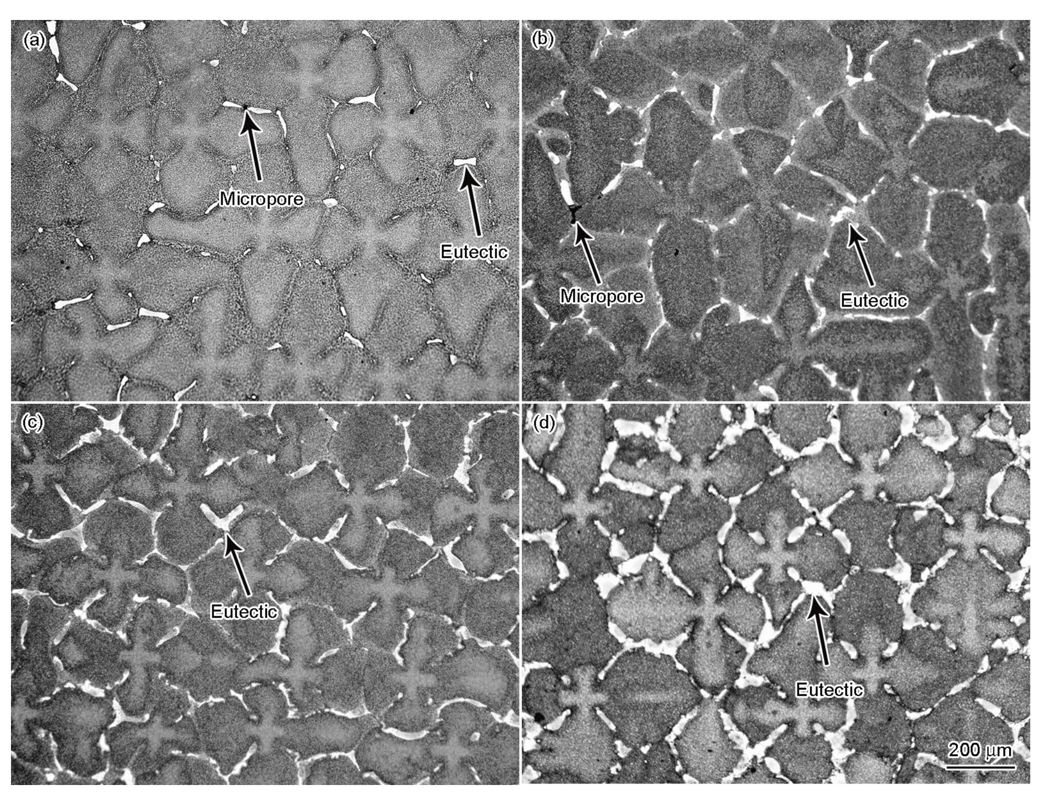


图1 4种铸态合金的OM像

Fig.1 OM images of as-cast alloys Hf-1 (a), Hf-2 (b), Hf-3 (c) and Hf-4 (d)

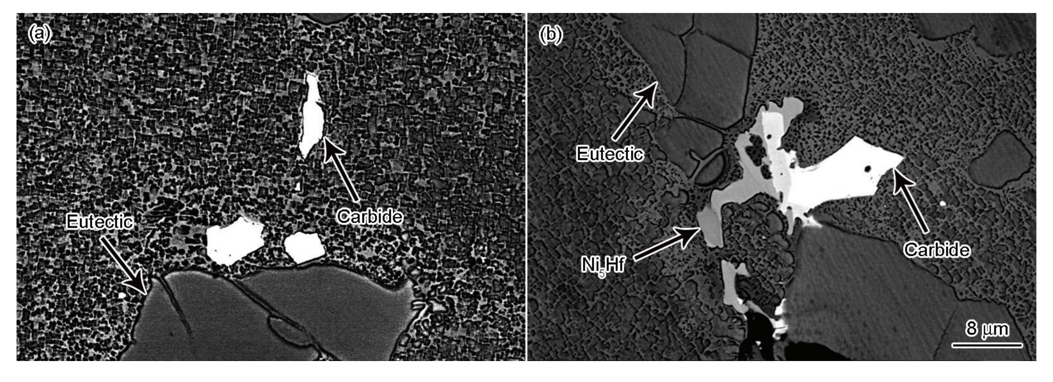


图2 铸态合金Hf-3和Hf-4共晶区域的BSE-SEM像

Fig.2 BSE-SEM images of the eutectic region of as-cast alloys Hf-3 (a) and Hf-4 (b)

表1 铸态合金显微组织表征

Table 1 Microstructures characterization of as-cast alloys

Alloy	Primary dendrite arm spacing / μm	Volume fraction / %		
		Eutectic	Carbide	Micropore
Hf-1	329±12	5.5±2.1	0.08±0.05	0.22±0.05
Hf-2	340±11	8.5±2.5	0.15±0.07	0.10±0.03
Hf-3	347±9	9.6±1.7	0.61±0.05	0.08±0.04
Hf-4	337±11	13.3±2.3	1.20±0.07	0.08±0.05

孔体积分数的测量结果.

图3为采用EPMA定量分析的4种镍基单晶合金中各元素的凝固偏析系数S_i. 该图表明, 难熔元素Re和W在枝晶干区含量较高; Al, Ta和Mo在枝晶间区含量较高. 随着Hf含量的增加, Re, W, Al和Ta凝固偏析程度显著提高, Mo偏析程度有所降低. 在

基础合金DD11中添加0.80%Hf后(Hf-4合金), Re元素的凝固偏析系数从1.6提高到2.3, Ta元素的凝固偏析系数从0.7变为0.5.

2.2 铸态合金的相变温度

图4为合金Hf-1, Hf-2, Hf-3和Hf-4的DSC升温曲线, 显示固/液相线吸热峰均在1350~1410℃之间. 由图可见, 随Hf含量提高, 合金液相线由1410 ℃降低到1389 ℃, 固相线由1373 ℃降低至1351 ℃.

通过金相法测试的4种铸态合金的初熔点分别为1340, 1338, 1333和1316 ℃. 可见, Hf显著降低合金的初熔点. 图5为合金Hf-4经1320 ℃保温6 h发生初熔并经空冷后出现初熔的OM像和BSE-SEM像. 图5a显示初熔区域集中在枝晶间区域, 初熔区形貌为近似圆形的蜂窝状孔洞, 初熔孔洞直径差别较大, 初熔体积分数约为7.1%. 图5b为合金Hf-4较大尺寸初熔区域BSE-SEM像. 可见, 初熔区域为近似圆形的共晶组织, 内部存在不规则块状和长条状灰色衬度的Ni_5Hf相, 同时在部分初熔区域还观察到Ni_5Hf相旁边存在白色衬度的块状*MC*型碳化物相.

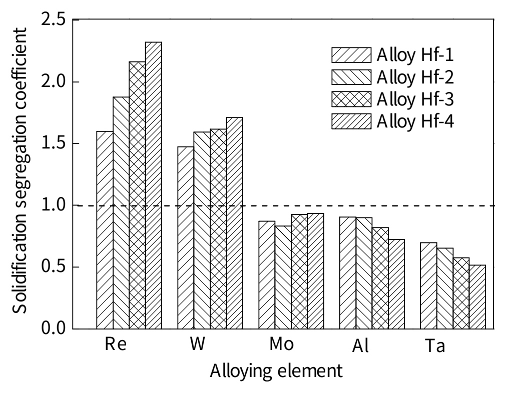


图3 铸态合金中各元素的凝固偏析系数

Fig.3 Solidification segregation coefficients of alloying elements in the as-cast alloys

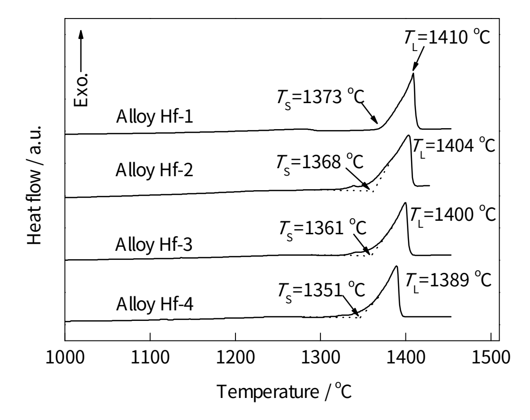


图4 4种铸态合金的DSC升温曲线

Fig.4 DSC heating curves of four as-cast alloys (T_L—liquidus temperature, T_S—solidus temperature)

综上所述, 随着Hf含量的提高, 凝固偏析逐渐提高, 热处理窗口显著缩小, 给固溶热处理带来困难. 考虑到合金Hf-2和Hf-3只比合金Hf-1的初熔点降低2和7 ℃, 为提高热处理效率, 合金Hf-1, Hf-2及Hf-3均采用1320 ℃, 6 h固溶热处理制度. 合金Hf-4存在低熔点的Ni_5Hf相, 难以在不出现初熔的情况下完全消除共晶组织, 因此对该合金采用多级保温的预处理+1310 ℃, 8 h的制度进行固溶热处理.

2.3 Hf对热处理后组织的影响

4种合金经过完全热处理(固溶处理+两级时效处理)后枝晶干γ/γ'基体显微组织无显著差别. 图6a和b分别为合金Hf-1和合金Hf-4完全热处理后枝晶干处的典型显微组织. 表2为4种合金完全热处理后各合金枝晶干处的γ'相尺寸、体积分数以及γ通道的尺寸测量结果. 图6和表2表明, 添加微量Hf对枝晶干γ/γ'相基体组织无显著影响.

图7为经完全热处理后合金Hf-1, Hf-3及Hf-4的OM像. 完全热处理后的残余共晶体积分数相对铸态共晶组织显著减少. 合金Hf-1和Hf-3经完全热处理后, 只留下少量的残余共晶, 体积分数为1.11%和2.50% (图7a和b); 合金Hf-4存在较多的残余共晶, 体积分数为5.80% (图7c). 完全热处理后, 铸态碳化物部分溶解, 4种合金碳化物体积分数分别为0.05%, 0.12%, 0.31%和0.95%. EDS分析表明, 相对

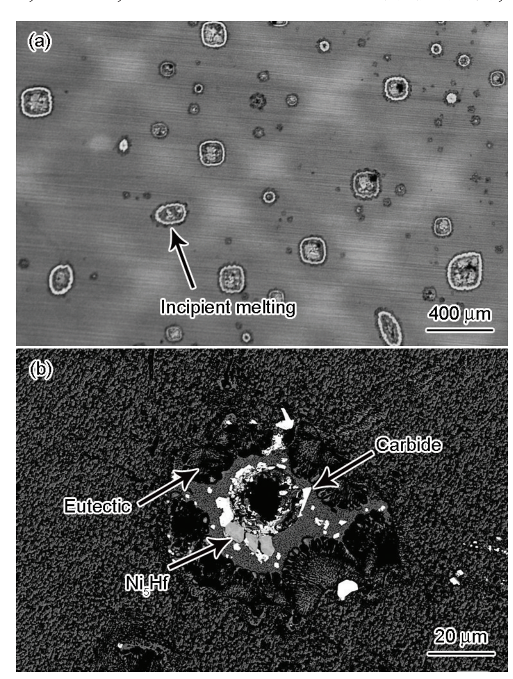


图5 合金Hf-4经1320 ℃热处理6 h空冷后的初熔组织

Fig.5 OM image (a) and interdendrite region BSE-SEM image (b) of alloy Hf-4 after heat treatment at 1320 ℃ for 6 h and then A.C.

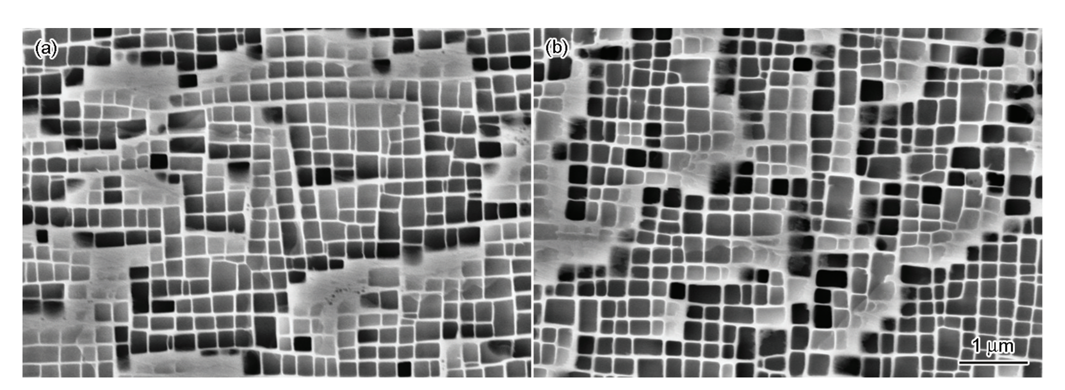


图6 合金Hf-1和Hf-4完全热处理后枝晶干处的典型组织

Fig.6 Typical microstructures in the dendrite core of alloys Hf-1 (a) and Hf-4 (b) after fully heat treatment

表2 完全热处理态合金枝晶干处的γ'相尺寸、体积分数及γ通道宽度

Table 2 Size and volume fraction of γ' phase, channel width of γ phase in the dendrite cores of alloys after fully heat treatment

Alloy	Size of γ' phase / nm	Volume fraction of γ' phase / %	Channel width of γ phase / nm
Hf-1	380±90	67.3±5.2	72±40
Hf-2	383±62	65.6±6.3	71±50
Hf-3	391±80	65.2±4.3	70±52
Hf-4	395±71	64.3±7.2	71±45

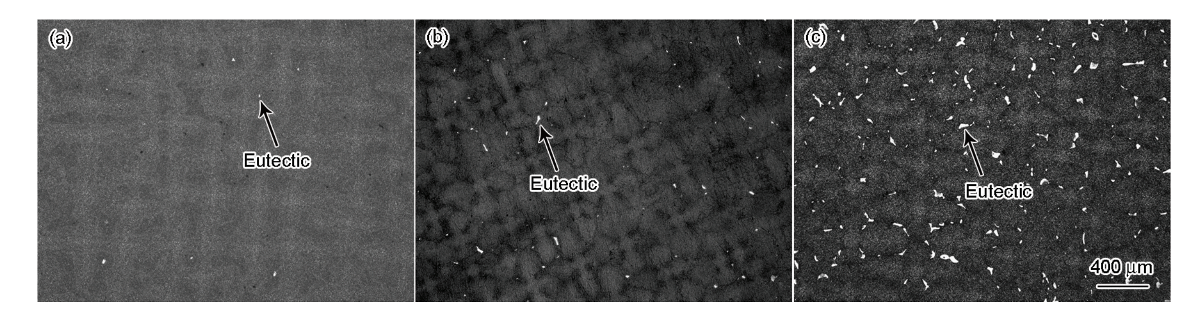


图7 合金Hf-1, Hf-3和Hf-4完全热处理后的OM像

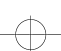
Fig.7 OM images of alloys Hf-1 (a), Hf-3 (b) and Hf-4 (c) after fully heat treatment

铸态*M*C型碳化物, 热处理后*M*C型碳化物中Hf元素含量显著提高, 由57%变为83%, 说明热处理后碳化物主要是HfC. 图8为合金Hf-1, Hf-3及Hf-4热处理后未侵蚀的OM像, 其中, 黑色衬度的圆点为微孔. 该图表明, 随Hf含量增加, 微孔体积分数显著降低, 微孔尺寸无明显变化, 均在5~10 μm之间. 相对于铸态合金, 完全热处理后微孔的尺寸和体积分数显著提高. 表3列出了4种完全热处理后合金枝晶间残余共晶、碳化物及微孔体积分数的测量结果.

图9为4种合金经完全热处理后在室温压缩30%并在1100 ℃时效200 h后的各元素在γ/γ'两相的成分分配比. 结果表明, Re, Mo, Cr, W和Co富集于γ相中, Al和Ta富集于γ'相中. Hf含量的提高, 对Al, W, Co和Ta的成分分配比没有明显影响, 但对Re, Cr和Mo的成分分配行为产生了较大的影响, 其中k_{Re}变化最为显著. 添加0.15%Hf后(Hf-2), k_{Re}变化不显著; 但Hf含量增加为0.40%时(Hf-3), k_{Re}为合金Hf-1的1.3倍, 达到5.9, 这说明0.40%Hf的加入促进了Re向γ相中的分配; 当Hf含量增加至0.80%时(Hf-4), k_{Re}继续提高, 达到7.2. 同时需要注意的是, 合金中加入0.80%Hf时, Cr和Mo的成分分配比也由2.2和2.3分别提高到2.8和3.1, 说明Hf促进了Cr和Mo向γ相中分配.

2.4 持久性能与位错间距

经测量, 合金Hf-1的平均持久寿命为117 h; 当Hf含量提高到0.15%和0.40%时, 平均持久寿命分别为137 和152 h, 但0.80%Hf的添加使平均持久寿命降至最低, 为111 h. 为验证Hf对DD11合金高温



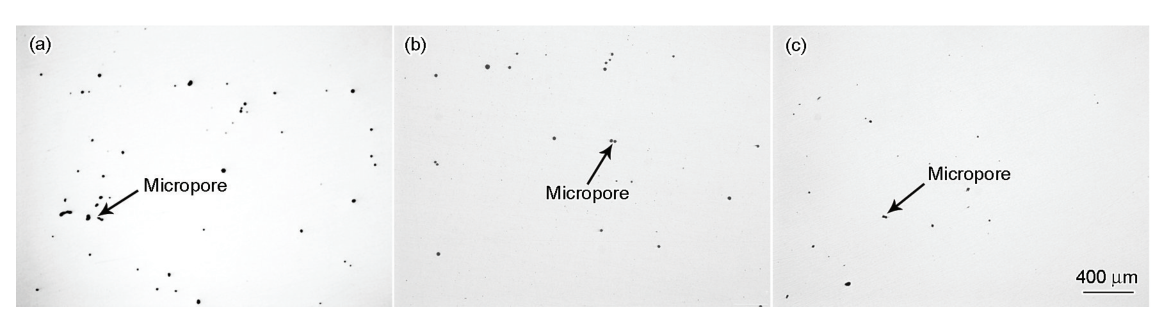


图8 合金Hf-1, Hf-3和Hf-4完全热处理后未侵蚀的OM像

Fig.8 OM images of un-etched alloys Hf-1 (a), Hf-3 (b) and Hf-4 (c) after fully heat treatment

表3 完全热处理态合金的枝晶间残余共晶、碳化物及微孔体积分数

Table 3 Volume fractions of residual eutectic, carbides and micropores in the interdendrite regions of alloys after fully heat treatment

(volume fraction / %)

Alloy	Eutectic	Carbide	Micropore
Hf-1	1.10±0.12	0.05±0.02	0.62±0.12
Hf-2	1.31±0.11	0.12±0.04	0.50±0.09
Hf-3	2.50±0.14	0.31±0.03	0.31±0.08
Hf-4	5.81±0.15	0.95±0.06	0.18±0.09

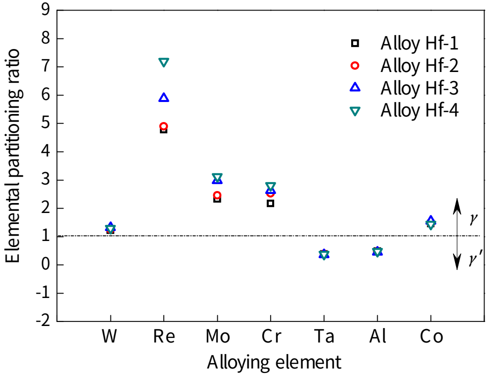


图9 完全热处理态合金中各元素在γ/γ'两相中的成分分配比

Fig.9 Elemental partitioning ratio in γ/γ' phase of alloys after fully heat treatment

低应力持久寿命的影响规律, 在相同的条件下测试第2批次4种合金的持久寿命. 结果表明, 第2批次4种合金随Hf含量的提高, 1100 ℃, 140 MPa条件下的持久寿命同样先升高后降低, 且含0.40%Hf的合金持久寿命最高. 因此, 通过2批次不同Hf含量合金的持久性能测试一致表明, 0.15%和0.40%Hf的加入对合金的持久寿命有显著的提高作用, 而较高含量的Hf (0.80%)加入则降低合金的持久寿命.

图10为4种合金经1100 ℃, 140 MPa持久断裂后距离断口约10 mm处的γ/γ'界面位错网络. 统计γ/γ'界面位错最均匀处平均间距表明: 合金Hf-1平均位错间距为56 nm, Hf含量的增加使合金的平均位错间距分别减小为47, 41和43 nm. 图11为4种合金平均位错间距与平均持久寿命的关系. 可见, 当Hf加入量不高于0.40%时, 随着Hf含量提高, 平均位错间距减小, 平均持久寿命呈线性提高, 而合金Hf-4的平均持久寿命较低, 不符合这一规律.

图12为合金Hf-1和Hf-4经1100 ℃, 140 MPa持久断裂后的近断口处纵剖面组织. 图12a和c分别为合金Hf-1和Hf-4近断口处纵剖面的OM像. 可见, 断口均存在大量裂纹, 裂纹均在枝晶间产生, 裂纹扩展方向均垂直于加载方向. 相比合金Hf-1, 合金Hf-4断口纵剖面存在较多的残余共晶组织. 图12b和d分别为合金Hf-1和Hf-4断口纵剖面的BSE-SEM像, 清楚地显示出断口均形成γ/γ'筏排组织, 同时裂纹扩展方向与筏形方向保持平行. 相比合金Hf-1, 合金Hf-4中残余共晶及碳化物破坏完整的筏形组织. 经统计, 合金Hf-4持久断口纵剖面约65%的裂纹均在残余共晶及碳化物萌生. 经SEM-EDS分析, 碳化物仍为富Hf和Ta的*MC*型碳化物.

3 分析讨论

3.1 Hf对合金组织的影响

3.1.1 铸态组织　镍基单晶高温合金凝固时, 首先由液相析出单相γ固溶体, 并以枝晶状生长, Re和W等高熔点元素向γ枝晶干富集. 同时, Al

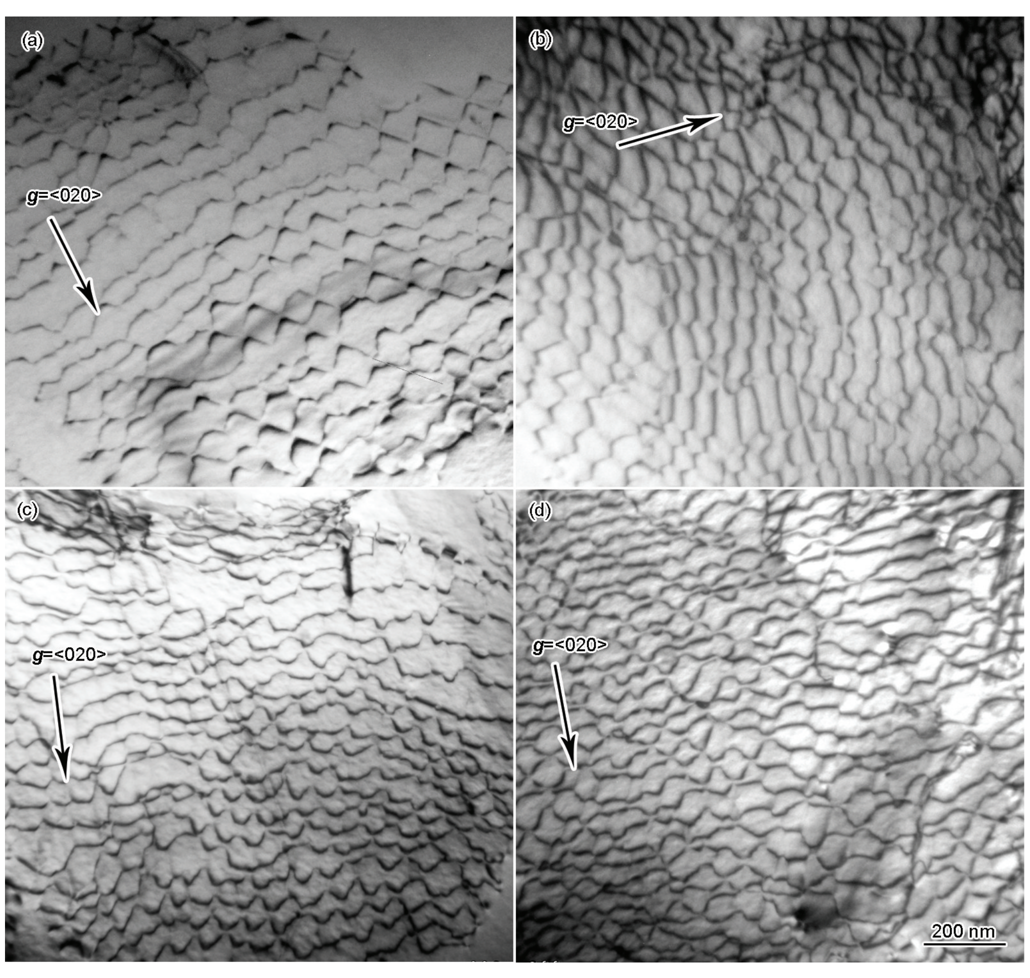


图 10 合金在 1100 ℃, 140 MPa 持久断裂后 γ/γ' 界面位错网络

Fig.10 γ/γ' interfacial dislocation networks in alloys Hf-1 (a), Hf-2 (b), Hf-3 (c) and Hf-4 (d) after stress-rupture under 1100 ℃ and 140 MPa

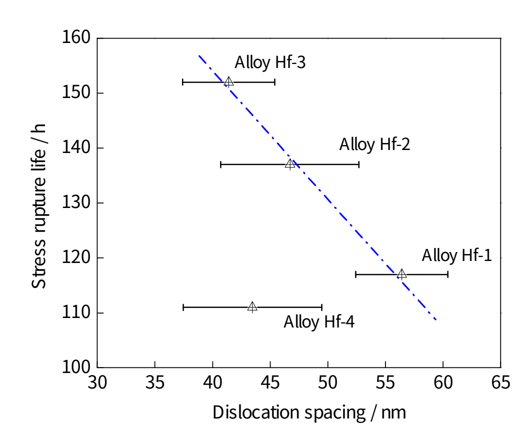


图 11 1100 ℃, 140 MPa 持久条件下合金平均位错间距与平均持久寿命的关系

Fig.11 Relationship of average interfacial dislocation spacing and average stress rupture life of alloys under 1100 ℃ and 140 MPa

和 Ta 等元素向枝晶间液相富集. 随着枝晶间液相凝固, 少量剩余液相中的溶质浓度达到共晶点, 于是生成($\gamma+\gamma'$)共晶. 铸态共晶的含量可以反映凝固偏析的程度[19]. Sellamuthu 等[7,14] 的研究表明, Hf 可以显著提高 MAR-M200 合金的 W, Ti 和 Al 的凝固偏析, 并提高铸态($\gamma+\gamma'$)共晶的含量. 本研究中, 随着 Hf 含量的提高, 难熔元素凝固偏析系数显著增加(图 3), 导致凝固初期 Re 和 W 等元素在枝晶干偏析程度增加, 而在凝固后期, Al 和 Ta 等共晶形成元素在枝晶间偏析程度也显著提高, 进而使铸态共晶含量由 5.5%逐渐提高到 13.3% (表 1).

铸态微孔在铸造合金中很难避免, 其主要有 2 个来源: 凝固液体收缩和溶解气体. 镍基单晶高温合金在铸造过程中形成典型的凝固枝晶组织, 枝晶间的液体被已凝固的枝晶臂所隔离, 凝固收缩后得不到液体补缩, 从而形成微孔, 其在铸态微孔中所占比例比溶解气体形成的气孔要大得多[20,21]. Chen 等[22]认为, *MC* 型碳化物在糊状区形成, *MC* 型碳化物的晶格体积比基体 fcc 的晶格体积大, 并且 C 原子通过占据基体八面体间隙空位引起基体的晶格膨胀, 这对液体凝固引起的体积收缩起到了一定的补

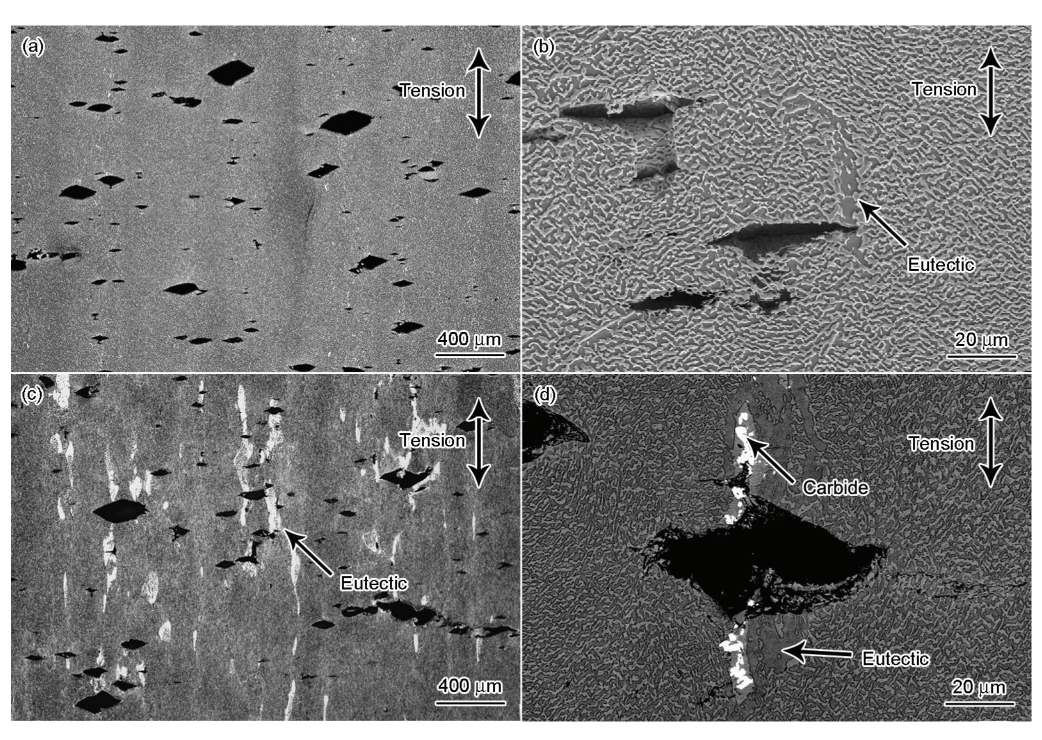


图12 合金Hf-1和Hf-4在1100 ℃, 140 MPa持久断裂后的近断口处纵剖面组织

Fig.12 OM images (a, c) and BSE-SEM images (b, d) of longitudinal sections of stress ruptured fracture of alloys Hf-1 (a, b) and Hf-4 (c, d) under 1100 ℃ and 140 MPa

偿作用, 因此减少了铸态微孔. Liu等[23]认为, *MC*型碳化物和微孔都是形成于凝固后期, 相对于粗大的($\gamma+\gamma'$)共晶组织, *MC*型碳化物更为细小和弥散, 所以能填补更多的枝晶间孔洞. 本研究中, 随着Hf含量的提高, 富Hf的*MC*型碳化物的含量逐渐提高(表1), *MC*型碳化物补偿凝固时的体积收缩以及填补枝晶间孔洞的能力也越强. 因此, 合金铸态微孔体积分数逐渐降低.

3.1.2 热处理态组织　郑运荣等[10]的研究表明, 在含Hf (1.96%, 质量分数)的多组元镍基定向合金中, Ni_5Hf相熔点较低, 是产生合金初熔的主要原因. 而且, 初熔倾向与合金凝固生成的Ni_5Hf相含量密切相关, Ni_5Hf相体积分数越多, 高温热处理后的初熔也越严重. 本研究中, 合金Hf-4在1320 ℃固溶热处理后, 初熔发生在共晶组织边缘处Ni_5Hf相周围(图5), 这说明高温热处理温度高于Ni_5Hf相的熔点, 导致Ni_5Hf相熔化而形成富Hf初熔液池, 并且液池对共晶发生熔蚀作用, 逐渐使共晶溶解并使熔化区逐渐扩大. 在随后的空冷过程中, 富Hf初熔液池通过$L\rightarrow\gamma+\gamma'$和$L\rightarrow\gamma+Ni_5Hf$反应形成共晶组织和$Ni_5Hf$相[10]. 本研究中, Ni_5Hf相的形成显著受Hf含量的影响, 当Hf含量低于0.40%时, 未发现Ni_5Hf相, 而过量的Hf (0.80%)会促进低熔点Ni_5Hf相的形成, 显著降低合金的初熔点, 进而降低合金的固溶热处理温度, 影响合金的均匀化程度[24].

Anton和Gimei[21]在其研究中讨论了内部固溶微孔的4种可能来源: 溶解气体、碳反应、固溶过程中相变导致的空位、扩散机制产生的空位聚集(Kirkendall效应), 并认为固溶过程中的不平衡扩散机制(Kirkendall效应)是固溶微孔的主要成因. 石倩颖等[25]的研究也表明, 高温下枝晶干和枝晶间的元素在扩散过程产生的Kirkendall效应是合金固溶微孔形成的主要成因. 同时, 通过液态金属冷却法(LMC)制备的合金具有较低的元素凝固偏析程度, 使得LMC制备的合金内部产生的固溶微孔数量远小于通过传统定向凝固法(HRS)制备的合金. Hf是非常强的碳化物形成元素, 富Hf的*MC*型碳化物是铸造高温合金中热稳定性最高的碳化物[26], 并且在固溶热处理过程中不会分解或者发生相转变, 可成为固溶过程中元素扩散的物理屏障[27].

本研究中, 4种合金经热处理后的微孔体积分数均相当于铸态微孔的3倍(表1和3), 说明固溶热处理过程中产生较多的固溶孔洞, 这与石倩颖等[25]的研究是一致的. 本研究合金在凝固过程中, 因溶质的再分配作用, Re和W等元素富集在枝晶干, Al和Ta等元素富集在枝晶间, 且随Hf含量提高, 凝固偏析程度逐渐增大(图3). 在固溶热处理过程中, 存在2个扩散速率不同的扩散流: 枝晶干富集元素

Re和W向枝晶间的扩散流和枝晶间富集元素Al和Ta向枝晶干的扩散流，如图13所示，与Kirkendall效应一致.

虽然合金Hf-1, Hf-2和Hf-3具有相同的元素扩散距离(一次枝晶臂间距均为(338±9) μm)及元素扩散系数(热处理制度相同), 但是完全热处理后, 随Hf着含量增多, 微孔体积分数呈减小趋势(表3). 这可能与固溶处理过程中*M*C型碳化物的阻碍作用有关. Hf加入合金中, 部分Hf原子与C原子形成*M*C型碳化物(HfC), 固溶热处理后*M*C型碳化物未发生转变, 且*M*C型碳化物中Hf含量显著提高. 图13所示为HfC阻碍固溶扩散通道示意图. 由于HfC尺寸较大(5~15 μm), 其在固溶热处理过程可成为枝晶干富集元素Re和W向枝晶间的扩散通道和枝晶间富集元素Ta向枝晶干的扩散通道的阻碍[22], 进而减少2种不同速率的扩散流产生的空位, 最终减少合金固溶微孔的形成. 需要说明的是, 本研究中随Hf含量提高, 一方面, 合金的偏析程度逐渐提高, 促进固溶孔洞的形成(Kirkendall效应); 另一方面, 合金的碳化物含量逐渐提高, 阻碍固溶孔洞的形成. 而实验结果表明, 固溶微孔含量随Hf含量提高而降低. 因此可以推断, 本研究中HfC的阻碍固溶孔洞形成的作用大于由于凝固偏析增大产生的扩散空位的作用.

3.2 Hf对合金持久性能的影响

大量的研究[17,28~31]表明, 镍基单晶高温合金高温、低应力的持久蠕变性能主要与γ'相尺寸与体积分数、γ通道宽度、γ/γ'成分分配比、γ/γ'错配度、γ/γ'界面位错网络、固溶强化效果、微孔、残余共晶和碳化物等有关. 本研究结果表明, Hf对γ'相尺寸与体积分数、γ通道宽度无显著影响(表2), 但对γ/γ'成分分配比、γ/γ'错配度、γ/γ'界面位错网络、固溶强化效果、微孔、残余共晶和碳化物却有显著影响.

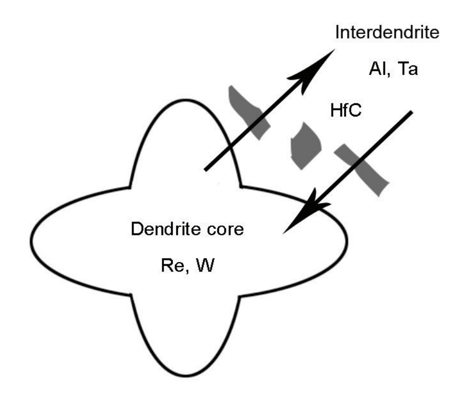


图13 *M*C碳化物阻碍固溶扩散通道示意图

Fig.13 Schematic diagram of *M*C carbides blocking the diffusion passageways during solution treatment

3.2.1 γ/γ'成分分配比与错配度　镍基单晶高温合金中, γ'相与γ相基体保持共格关系, 但二者晶格常数存在微小差异, 其差异用错配度 $\delta=\dfrac{2(a_{\gamma'}-a_{\gamma})}{a_{\gamma'}+a_{\gamma}}$ 表示(其中, a_{γ}和$a_{\gamma'}$分别为γ相和γ'相的点阵常数, 其大小取决于γ相和γ'相中固溶进去的原子大小及其数量, 即受合金元素成分分配比的影响[32]).

在镍基单晶高温合金稳态蠕变期间, 位错在γ相基体通道内运动, 并在进行长程交滑移的过程中相遇并发生位错反应, 在γ/γ'两相界面之间形成复杂的三维位错网. Zhang等[17]和Carroll等[33]研究表明, 镍基单晶高温合金在高温低应力下的最小蠕变速率和蠕变性能与位错网密度以及合金的错配度密切相关. 大的错配度促进筏排化和细密位错网的形成, 从而使位错难于切割γ/γ'筏排组织, 降低最小蠕变速率, 最终提高合金的蠕变寿命. Caron[34]同样认为, 镍基单晶合金中绝对值大的负错配度, 可以促进在γ/γ'界面处形成浓密的位错网, 以阻碍位错运动. 研究表明, Re[30], Mo[18]和Cr[29,35]均能促使单晶高温合金γ/γ'点阵错配度更负, γ/γ'界面平均位错间距变小, 显著提高合金高温低应力的持久蠕变性能.

本研究中, 随Hf含量的提高, Re, Mo和Cr的成分分配比均显著增大, 而Al, W, Co和Ta的成分分配比没有明显影响(图9). Re, Mo和Cr在γ基体中浓度提高, 且Re, Mo和Cr均可增大γ相的点阵常数, 使γ/γ'点阵错配度更负, γ/γ'界面平均位错间距逐渐减小[36,37]. 合金中Hf含量不大于0.40%时, 随Hf含量提高, γ/γ'界面平均位错间距逐渐减小, 持久寿命提高, 这是Hf提高DD11合金高温低应力持久性能的主要原因. 需要注意的是, 合金Hf-1, Hf-2和Hf-3持久断裂后的γ/γ'界面平均位错间距与持久寿命具有较好的线性关系(图11), 这种线性关系与文献[17]研究结果一致.

Re, Mo和Cr均是镍基单晶高温合金中有效的固溶强化元素[26,38~40], 其中Re对蠕变持久性能的影响最大[40]. Re强烈偏析于γ相中, Re在Ni中扩散系数是所有元素中最低的, 同时降低基体的堆垛层错能, 能获得比传统的固溶方式更好的强化效果, 进而显著提高含Re合金的蠕变性能[40,41]. Cr可以提高γ/γ'相成分分配比, 使持久过程中形成较完整的筏排组织和较小的γ通道宽度, 进而显著提高1100 ℃, 140 MPa的持久寿命[37]. Mo可使γ相中Re,

Mo 和 Cr 等元素含量增加, 有利于合金 1100 ℃, 140 MPa持久性能的提高[42]. 需要指出的是, 在浓度变化程度相同的情况下, Re对蠕变持久性能的影响较大, 这是由于Re的固溶强化效果要显著高于Mo和Cr[40].

本研究表明, 随着Hf含量的提高, Re, Mo和Cr的成分分配比均显著增大, 即Re, Mo和Cr在γ基体中的浓度显著提高, 使γ相产生晶格畸变, 原子间结合力得到提高, 降低了固溶体中各元素的扩散能力, 阻碍了扩散型形变的进行, 从而对合金产生了强化效果[26,38,39]: 即随着Hf含量的提高, 合金γ相固溶强化效果随之增大, 并对合金蠕变持久性能的提高起到了重要作用.

3.2.2 微孔、残余共晶碳化物及对持久性能的影响　Hopgood 和 Martin[43]认为, 在没有脆性共晶和局部初熔的情况下微孔洞成为最有效的裂纹源; Fritzemeier[44]认为, 微孔是单晶高温合金失效裂纹的主要起始场所, 降低微孔含量可显著提高高温持久性能. Wilson 等[45]发现枝晶间未完全固溶的共晶组织会显著降低CMSX-4合金的蠕变性能. Kong等[46]发现, 枝晶间不规则的粗大γ'相和脆性的MC型碳化物破坏筏排组织的完整性, 提高高温蠕变第一阶段和第二阶段的蠕变速率, 显著降低RR2086合金的蠕变寿命.

本研究表明, 随Hf含量提高, 完全热处理后微孔含量明显降低, 可显著减少持久断裂的裂纹源, 有利于提高合金的高温持久性能. 随Hf含量的提高, 残余共晶、碳化物含量逐渐提高, 但由于采用相同的固溶热处理制度, 合金Hf-1, Hf-2和Hf-3的残余共晶含量和碳化物含量均较低, 其中最高的合金Hf-3残余共晶和碳化物的含量分别为2.50%和0.31%, 对持久性能的作用不显著. 合金Hf-4采用较低的温度进行固溶热处理, 残余共晶和碳化物含量达到5.80%和0.95%. 残余共晶、碳化物与基体之间的热膨胀系数不同, 它们3者之间界面均可产生较大的热应力, 残余共晶、碳化物易与基体分离, 成为裂纹萌生的发源地, 或致使裂纹沿残余共晶或碳化物与基体的界面扩展(图12). 同时, 残余共晶、碳化物在高温低应力持久蠕变加载中破坏γ/γ'筏排组织, 严重降低合金Hf-4的持久性能, 其有害作用显著超过微孔含量降低的有益作用. 因此, 相对合金Hf-3, 合金Hf-4的γ/γ'界面平均位错间距无明显变化, Re, Mo和Cr的成分分配比更高, 微孔含量更低, 但其持久寿命却显著降低. 这主要与合金Hf-4完全热处理后残留较多的残余共晶组织、碳化物有关. 残余共晶和碳化物是持久断裂时的薄弱环节, 成为裂纹的主要发源地[45].

4 结论

(1) Hf含量的增加显著降低合金的固/液相线温度, 提高铸态组织中($\gamma+\gamma'$)共晶和MC型碳化物含量以及难熔合金元素凝固偏析. 当Hf含量达到0.80%时, 共晶边缘出现Ni_5Hf相, 显著降低合金初熔点.

(2) 合金完全热处理后, 随着Hf含量提高, 枝晶干γ'相尺寸、体积分数及γ通道宽度无显著变化, 而枝晶间微孔含量显著降低, 残余共晶和碳化物含量显著增加.

(3) Hf通过提高Re, Mo和Cr成分分配比, 增加γ/γ'点阵错配度, 减小γ/γ'界面位错间距, 促进Re, Mo和Cr向γ相中偏聚, 提高固溶强化效果, 降低微孔含量等方式显著提高DD11合金持久性能. 当Hf含量达到0.80%时, 热处理后的残余共晶、碳化物含量较高, 导致合金持久性能明显降低.

感谢北京科技大学新金属国家重点实验室郑运荣研究员给予本工作的宝贵意见. 感谢北京航空材料研究院检测研究中心郑真在电子探针实验上的帮助. 感谢北京科技大学新金属材料国家重点实验室何建平和尤力老师在扫描电镜及透射电镜实验上的帮助.

参考文献

[1] Pollock T M, Tin S. *J Propul Power*, 2006; 22: 361

[2] Newell M, Devendra K, Jennings P A, D'Souza N. *Mater Sci Eng*, 2005; A412: 307

[3] Siegel D J, Hamilton J. *Acta Mater*, 2005; 53: 87

[4] Harris K, Wahl J B. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, Howson T E, Reed R C, Schirra J J, Walston S eds., *Superalloys 2004*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2004: 45

[5] Chen Q Z, Jones C N, Knowles D M. *Mater Sci Eng*, 2004; A385: 402

[6] Shah D M, Cetel A. In: Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, Green K A, McLean M, Olson S L, Schirra J J eds., *Superalloys 2000*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2000: 295

[7] Sellamuthu R, Giamei A F. *Metall Trans*, 1986; 17A: 419

[8] Duhl D, Sullivan C. *J Met*, 1971; 23: 38

[9] Hou J S, Guo J T, Wu Y X, Zhou L Z, Ye H Q. *Mater Sci Eng*, 2010; A527: 1548

[10] Zheng Y R, Cai Y L, Ruan Z C, Ma S W. *J Aeronaut Mater*, 2006; 26: 25
(郑运荣, 蔡玉林, 阮中慈, 马书伟. 航空材料学报, 2006; 26: 25)

[11] Chen Q Z, Jones N, Knowles D M. *Acta Mater*, 2002; 50: 1095

[12] Wang L, Wang D, Liu T, Li X W, Jiang W G, Zhang G, Lou L H. *Mater Charact*, 2015; 104: 81

[13] Liu L R, Jin T, Zhao N R, Wang Z H, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. *Mater Sci Eng*, 2004; A385: 105

[14] Sellamuthu R, Brody H, Giamei A. *Metall Trans*, 1986; 17B: 347
[15] Baldan A. *J Mater Sci*, 1990; 25: 4341
[16] Ren H L. *Technology of Metallographic Experiment*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2006: 159
(任怀亮. 金相实验技术. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 159)
[17] Zhang J X, Wang J C, Harada H, Koizumi Y. *Acta Mater*, 2005; 53: 4623
[18] Zhang J X, Murakumo T, Harada H, Koizumi Y. *Scr Mater*, 2003; 48: 287
[19] Gungor M N. *Metall Trans*, 1989; 20A: 2529
[20] Lecomte-Beckers J. *Metall Trans*, 1988; 19A: 2341
[21] Anton D L, Giamei A F. *Mater Sci Eng*, 1985; 76: 173
[22] Chen Q Z, Kong Y H, Jones C N, Knowles D M. *Scr Mater*, 2004; 51: 155
[23] Liu L R, Jin T, Zhao N R, Wang Z H, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. *Mater Lett*, 2004; 58: 2290
[24] Fuchs G E. *J Mater Eng Perform*, 2002; 11: 19
[25] Shi Q Y, Li X H, Zheng Y R, Xie G, Zhang J, Feng Q. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 1237
(石倩颖, 李相辉, 郑运荣, 谢 光, 张 健, 冯 强. 金属学报, 2012; 48: 1237)
[26] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006: 53
[27] Kong Y H. *PhD Dissertation*, The University of Hong Kong, 2005
[28] Wang X G, Liu J L, Jin T, Sun X F, Zhou Y Z, Hu Z Q, Do J H, Choi B G, Kim I S, Jo C Y. *Mater Sci Eng*, 2014; A626: 406
[29] Chen J Y, Feng Q, Cao L M, Sun Z Q. *Mater Sci Eng*, 2011; A528: 3791
[30] Neumeier S, Pyczak F, Goken M. In: Reed R C, Green K A, Caron P, Gabb T P, Fahrmann M G, Huron E S, Woodard S A eds., *Superalloys 2008*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2008: 109
[31] Rowland L J, Feng Q, Pollock T M. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, Howson T E, Reed R C, Schirra J J, Walston S eds., *Superalloys 2004*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2004: 697
[32] Kablov E N, Petrushin N V. In: Reed R C, Green K A, Caron P, Gabb T P, Fahrmann M G, Huron E S, Woodard S A eds., *Superalloys 2008*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2008: 901
[33] Carroll L J, Feng Q, Pollock T M. *Metall Mater Trans*, 2008; 39A: 1290
[34] Caron P. In: Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, Green K A, McLean M, Olson S L, Schirra J J eds., *Superalloys 2000*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2000: 737
[35] Carroll L J, Feng Q, Mansfield J F, Pollock T M. *Metall Mater Trans*, 2006; 37A: 2927
[36] Koizumi Y, Kobayashi T, Yokokawa T, Zhang J X, Osawa M, Harada H, Aoki Y, Arai M. In: Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, Green K A, McLean M, Olson S L, Schirra J J eds., *Superalloys 2000*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2000: 35
[37] Chen J Y, Zhao B, Feng Q, Cao L M. In: Joseph R, Omer D, Donna B eds., *TMS 2009 Annual Meeting and Exhibition*, San Francisco: Minerals, Metals & Materials Soc, 2009: 233
[38] Heckl A, Neumeier S, Göken M, Singer R. *Mater Sci Eng*, 2011; A528: 3435
[39] Yokokawa T, Osawa M, Nishida K, Kobayashi T, Koizumi Y, Harada H. *Scr Mater*, 2003; 49: 1041
[40] Fleischmann E, Miller M K, Affeldt E, Glatzel U. *Acta Mater*, 2015; 87: 350
[41] Mottura A, Warnken N, Miller M K, Finnis M W, Reed R C. *Acta Mater*, 2010; 58: 931
[42] Hu P P, Chen J Y, Feng Q, Chen Y H, Cao L M, Li X H. *Chin J Nonferrous Met*, 2011; 21: 332
(胡聘聘, 陈晶阳, 冯 强, 陈艳辉, 曹腊梅, 李相辉. 中国有色金属学报, 2011; 21: 332)
[43] Hopgood A A, Martin J W. *Mater Sci Eng*, 1986; 82: 27
[44] Fritzemeier L G. In: Reichman S, Duhl D N, Maurer G, Antolovich S, Lund C eds., *Superalloys 1988*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 1988: 265
[45] Wilson B C, Hickman J A, Fuchs G E. *J Met*, 2003; 55: 35
[46] Kong Y H, Chen Q Z, Knowles D M. *J Mater Sci*, 2004; 39: 6993

(责任编辑:毕淑娟)

